

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241677

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/62

H01M 10/08

H01M 10/24

H01M 10/40

(21)Application number : 09-058243

(71)Applicant : OZAWA AKIHISA  
MASE SHUNZO

(22)Date of filing : 04.02.1997

(72)Inventor : OZAWA AKIHISA  
MASE SHUNZO  
SATO ATSUSHI

(30)Priority

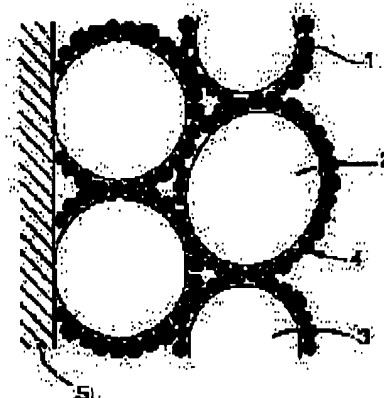
Priority number : 08359986 Priority date : 28.12.1996 Priority country : JP

## (54) SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To extend charge and discharge cycles, reduce the internal resistance of a secondary battery, and enhance the quick charge performance of the battery by using composite particles in which carbon particulates of a specific median diameter are stuck onto the surface of an electrode active material, so as to form conduction paths.

**SOLUTION:** Carbon particulates 1 whose median diameter is 600 nanometer or less, preferably 300 nanometer or less, are adsorbed on the surfaces of electrode active material particles 2, or particles 3 which is produced by the change of the electrode active material so as to form a conductive mesh 4. Since the mesh 4 is formed of the particulates, the same can be freely deformed as keeping a mutual contact on the electrode active material surface with the expansion and contraction of the electrode active material. A charge current flows from a collector 5 through the mesh 4, and it can be inferred that the surfaces of the inert particles are electrolyzed, so that the active material is regenerated. Preferably, the carbon particles 1 have such minute structures such that still further finer particles are linked chain-like.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3373751

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241677

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/36  
4/62H 0 1 M 4/36  
4/62

C

Z

10/06

10/06

Z

10/24

10/24

審査請求 未請求 請求項の数16 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-58243

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月4日

(31) 優先権主張番号 特願平8-359986

(32) 優先日 平8(1996)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 596062772

小沢 昭弥

愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39-2

(71) 出願人 596115953

間瀬 俊三

愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之  
郷435

(72) 発明者 小沢 昭弥

愛知県一宮市千秋町浮野字陽受39-2

(72) 発明者 間瀬 俊三

愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之  
郷435番地

(72) 発明者 佐藤 厚

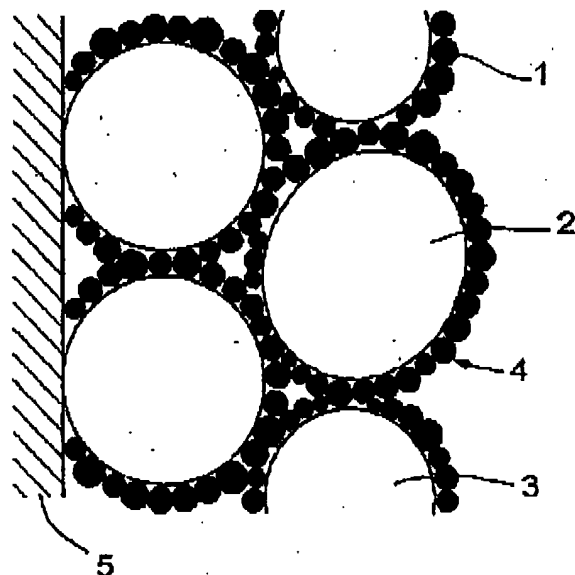
愛知県名古屋市中名東区極楽4丁目313

(54) 【発明の名称】 二次電池およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 二次電池の充放電に伴う容量の低下を防止し、内部抵抗を低下させ、電池の容量を増大せしめる。

【解決手段】 活物質粒子の表面に炭素の微粒子、例えば煤の粉砕物を付着せしめることにより導電路を形成した複合粒子を用い、活物質粒子の電気化学反応に伴う膨張収縮があっても、これに対応して変形が可能な電気の経路を確保し、活物質の利用率を向上し、活物質の充填量が高める。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メジアン径が600ナノメートル以下の炭素の微粒子が付着することにより、表面に導電路が形成された電極活物質粒子を用いたことを特徴とする二次電池。

【請求項2】 請求項1において、炭素の微粒子のメジアン径が300ナノメートル以下であることを特徴とする二次電池。

【請求項3】 請求項1または請求項2において、炭素の微粒子が更に細かい粒子がチェーン状に繋がった微構造を有するものであることを特徴とする二次電池。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかにおいて、炭素の微粒子が煤の粉碎物であることを特徴とする二次電池。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれかにおいて、炭素の微粒子と有機高分子が共存していることを特徴とする二次電池。

【請求項6】 請求項5において、有機高分子が同一分子中に親水基と疎水基とを含むものであることを特徴とする二次電池。

【請求項7】 請求項6において、有機高分子が、ラビタゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カーボキシメチルセルロース、カゼインの少なくとも一つを含むことを特徴とする二次電池。

【請求項8】 請求項5において、炭素の微粒子と有機高分子が墨汁の成分であることを特徴とする二次電池。

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれかにおいて、二次電池がリチウムイオン電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、アルカリマンガン電池、鉛電池のいずれかであることを特徴とする二次電池。

【請求項10】 メジアン径が600ナノメートル以下の炭素の微粒子が付着することにより、表面に導電路が形成された電極活物質粒子を用い、さらに電解液中および/または電極活物質粒子に有機ゲルマニウムを含むことを特徴とする二次電池。

【請求項11】 メジアン径が600ナノメートル以下の炭素の微粒子を、電極活物質粒子と混合し、該電極活物質粒子の表面に前記炭素の微粒子を付着せしめることにより導電路を形成した複合粒子となし、この複合粒子を電極集電体上に付着せしめることを特徴とする二次電池の製造法。

【請求項12】 請求項11において、炭素の微粒子のメジアン径が300ナノメートル以下であることを特徴とする二次電池の製造法。

【請求項13】 請求項11または請求項12において、炭素の微粒子が更に細かい粒子がチェーン状に繋がった微構造を有するものであることを特徴とする二次電池の製造法。

【請求項14】 請求項11ないし請求項13のいずれかにおいて、炭素の微粒子と電極活物質との混合に際

し、有機高分子を加えることを特徴とする二次電池の製造法。

【請求項15】 メジアン径が600ナノメートル以下の炭素の微粒子を含む懸濁液を、集電体上に塗布された電極活物質粒子層に塗布または接触せしめることにより、該電極活物質粒子の表面に前記炭素の微粒子を付着せしめ導電路を形成することを特徴とする二次電池の製造法。

【請求項16】 カーボンブラックと液体との混合物に剪断力を作用せしめることにより、メジアン径を600ナノメートル以下に粉碎したことを特徴とする電池用炭素微粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気容量が大きく、充放電の繰り返しに伴う電気容量の低下の少ない二次電池およびその製造法に関するものであり、特にリチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、アルカリマンガン電池、鉛蓄電池等の充放電のサイクル寿命を著しく延長し、且つその容量を増大することができるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 二次電池は充放電の繰り返しに伴い、正極および負極の電極活物質が電気化学反応に伴い、体積変化を繰り返す結果、これらの粒子や導電性物質であるグラファイトの粒子の間に隙間ができ、電気的導通が断たれ、電池の容量が減少する。従来これらの電極活物質と集電体との導通を確保する目的で5マイクロメートル前後の粒子径を持ったグラファイトを30～40%混合していたが、充放電に伴う電気的導通の減少を防止するには不十分であった。また、活物質を充填するスペースを犠牲にしていた。更に、活物質とグラファイトとの電気的な接触を助けるために、より細かなカーボンブラックを加えることも行われていた。しかしながら、カーボンブラックは非常に嵩高な粉末であり、これに加えることにより電極活物質層の密度が小さくなる傾向にあり、電極活物質層を高い圧力で押さえつける等の対策が採られてきていたが、その圧力をカーボンブラックがつかれる程高くするとグラファイトが変形して電解液の滲込む隙間が無くなってしまい、所定の特性が得られないという問題が有った。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこれらの従来の方法について、そのメカニズムを究明することによって、長寿命で、且つ安価に製造できる電池構造とその製造法を見いだしたものである。本発明の第一の目的は二次電池の充放電サイクル寿命を延長させることにある。本発明の第二の目的は二次電池の容量を増大させることにある。本発明の第三の目的は二次電池の内部抵抗を減少させることにある。本発明の第四の目的は二次電

池の急速充電性能を向上させることにある。本発明の第五の目的は二次電池の材料コストを低減させることにある。

#### 【0004】

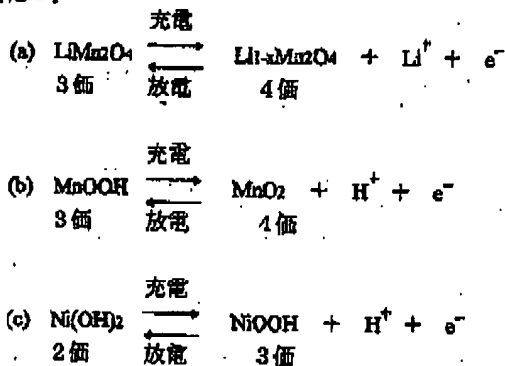
【課題を解決するための手段】 本発明は、メジアン径が600ナノメートル以下、好ましくは300ナノメートル以下の炭素の微粒子好ましくは煤の粉砕物が表面に付着することにより導電路が形成された電極活物質をもちいた二次電池、および、煤あるいはメジアン径が600ナノメートル以下の炭素の微粒子好ましくは煤の粉砕物を、電極活物質と混合し、該電極活物質の表面に前記炭素の微粒子を付着せしめることにより導電路を形成した複合粒子となし、この複合粒子を集電体上に付着せしめる二次電池の製造法である。本発明で電極活物質と称するものは、例えば $MnO_2$ 、 $NiOOH$ 、水素吸蔵合金、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li$ 含浸グラファイト、 $PbO_2$ 、 $PbSO_4$ 等を言い、二次電池としてはリチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、アルカリマンガン電池、鉛電池等が対象となる。

#### 【0005】

【作用】 炭素の微粒子が電極活物質表面に付着して導電路が形成された電極活物質をもちいることによる充放電サイクル寿命の延長および電池容量の増大のメカニズムは、次の様に考えられる。即ち、リチウムイオン電池を例にとりて説明すると、二次電池の正極活物質である $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ は、充放電に伴って必ずその金属原子の原子価が下記のa～cに示す様に变化し、原子価の大きい原子のイオン半径は原子価の小さい原子のそれに比べて15～25%も小さい。

#### 【0006】

##### 【化1】



【0007】 従って活物質は放電したときはその体積が膨張し、充電したときにはその体積が収縮する。充放電を繰り返すと電池が劣化する原因は、この膨張と収縮を繰り返すにより、活物質と炭素材料との接触あるいは炭素材料相互間の接触が不十分となり、内部抵抗が増大することによるところが大きい。

【0008】 また、リチウムイオン電池の負極の活物質として用いられる $Li$ イオンを吸蔵・脱離するカーボン系材料についても、従来、 $Li$ イオンの吸蔵・脱離を繰り返すと、膨張収縮が起こり、これに伴い前記カーボン系材料相互間の導電性の劣化が避けられ無かった。

【0009】 本発明においては図1に示す様に、炭素の微粒子1は電極活物質の粒子2、あるいは電極活物質が変化して生成した粒子3の表面に吸着して導電性の網目4を形成する。この網目4は微粒子によって構成されているため、電極活物質の膨張収縮に伴って電極活物質表面上で相互に接触を保ちつつ自由に変形することができるので、この網目4を伝って集電体5から充電電流が流れ、今まで不活性であった粒子3の表面が電気分解されて活物質が再生するものと推定する。

【0010】 また、 $MnO_2$ では図4に示す様に20～30 $m^2/g$ の気孔を持つものが電池に使用されている。これは非常にいくんだ表面と微細な孔を沢山持ち、その電極反応の95%以上がこの孔の壁面で起こっている。従来の粗粒のグラファイトや米粉砕のカーボンブラックではこのいくんだ表面や孔に付着することは出来なかったが100ナノメートルオーダー以下になった炭素の微粒子ではこれらの表面に付着して導電路を形成することができるので、理想的な電池活物質構造を構成することができる。

【0011】 即ち従来のグラファイトの粉砕によって得られた粒子の場合には図5に示す様に近似した大きさの活物質粒子12とグラファイト粒子11とが相互に入り組んだ石垣状の構造であったために、活物質の膨張収縮に伴いグラファイト粒子間の接触およびグラファイト粒子と活物質粒子間の接触が分断されていたのに対し、本発明の構造では導電性の微粒子の大きさが直径100ナノメートルのオーダーであり、活物質の大きさの直径10000ナノメートルのオーダーに比べて遥に小さいため、導電性の微粒子が比較的自由に配置を変えることが出来、活物質が膨張収縮しても導電性の網目が切れることが少ないものと推定する。

【0012】 負極の電極活物質である $Li$ イオンを吸蔵・脱離するカーボン系材料については、その直径5000ないし30000ナノメートルの活物質粒子の表面に本発明の100ナノメートルオーダーの導電性の微粒子を付着させることにより、その活物質粒子の充放電に伴う膨張収縮による活物質粒子本体の導電性の劣化が起こっても、活物質粒子の表面に導電性の微粒子で形成された導電路により全体としては良好な導電性が保たれる。

【0013】 このように電極表面に有った不活性の粒子が活物質に再生されるため、電池の内部抵抗が大幅に低下し、容量が増加し、急速充電にも耐えるものとなる。

【0014】 更に、ニッケル水素二次電池では水素吸蔵合金の粉末を、炭素の微粒子と有機高分子とを混合した懸濁液中に浸けるだけで水素吸蔵合金の粉末の表面に炭

素微粒子の層が形成され水素イオンとの電子の授受が容易になり、この様に炭素の微粒子を被覆した水素吸蔵合金の粉末を用いたニッケル水素二次電池では電池の内部抵抗が減少する。

【0015】石油、天然ガス、動植物油等を燃焼して得られる煤、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、ケチエンブラック等は数十ナノメートルの微細な粒子がチェーン状につながって、図3(A)に示すような直径10000~50000ナノメートルの比較的大きな塊となっており、このままでは非常に嵩高であり、電極活物質の表面に付着して導電路を形成するには嵩密度が小さくなりすぎて不適当である。ところがこれを粉碎して図3(B)に示す様に100ナノメートルのオーダーにすると嵩密度を下げずに電極活物質の表面に付着して導電路を形成することが可能となり、本発明で用いる微粒子として好適である。これに、同一分子中に親水基と疎水基を持つ高分子、例えば膠、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カーボキシメチルセルロース、カゼイン等の有機高分子の分散助剤(保護コロイド)を加えた墨汁は安定なコロイドを形成し、電極活物質と混合することにより活物質粒子の表面に容易に付着させることができる。また、炭素微粒子の水への分散を促進する為に界面活性剤を加えることもできる。

【0016】煤を粉碎する方法としては、これに水、有機液体、あるいは高分子を含んだ溶液との混合物である高粘性流体あるいは可塑性の塊に強い剪断力をかけてチェーン状の構造を短く切断する方法が特に好ましく、例えば、印刷インキ、墨汁等の製造に用いられているトリロールミル、手練り、アトリッションミル、等が好適に用いられる。

【0017】添加する導電性の微粒子の量は導電性の微粒子の粒子径が小さいほど少量で良い。特にチェーン状の微構造を持った微粒子、例えば煤を使うと、充放電に伴う活物質の膨脹収縮に追従してチェーン状の微粒子で形成されている網目状の導電路が伸縮し、電極活物質が電気的に孤立することが無いものと推定する。この様にチェーン状の微粒子のゆるやかな結合により、導電性が保たれるという効果は従来の粗いグラファイトの粒子を電極活物質と混合したものでは全く期待できなかった効果であり、本発明の微粒の炭素粒子を使うことによって始めて達成されたものである。

【0018】更に、本発明の微粒の炭素粒子を使う場合、その添加量が従来の粗いグラファイトを添加する場合に比べて遥に少量の数%でも十分な導電性が得られるので、電池の一定の体積当たりのカーボン量を減らし、活物質の量を増やすことができるので、電池のエネルギー密度を高めることが可能になる。

【0019】即ち、リチウムイオン電池を例にその様子を説明すると、リチウムイオン電池の正極はLiCoO

の粉にグラファイトの粉末とポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを混合した正極合剤を電極集電体のアルミ箔の表面に厚さ200マイクロメートル程度に塗布している。この場合、本発明の炭素微粒子で覆ったLiCoO<sub>2</sub>の粉を使用すれば、同じ厚さでより多くのLiCoO<sub>2</sub>を塗布できるのみならず、更に活物質層の電気抵抗が小さいので活物質層を例えば400マイクロメートルと厚くしても電池の内部抵抗に悪影響を及ぼさない。従ってその分だけ短いアルミ箔で済ませることができるので、セパレーターや負極の集電体の銅箔も短くなり、30~40%もの材料の節減となり、製造費用を低減できる。

【0020】本発明の複合粒子の製造方法としては、電極活物質の粒子と微粒の炭素粒子とを水あるいは有機溶媒中で粉碎・混合すれば良い。またこの際、炭素微粒子の分散と電極活物質の粒子表面への付着を助け、更に剪断力による粉碎を助け、炭素微粒子と分散媒との親和性を高めるために、適当な有機高分子、たとえば、ポリビニルアルコール、膠、アラビアゴム、ポリビニルピロリドン、カーボキシメチルセルロース、カゼイン等の分散助剤を加えるのが望ましい。この他、従来法で電極活物質の粒子を塗布した正極に微粒の炭素粒子と水または有機溶媒からなるスラリーを塗布して含浸させることにより、電極活物質の粒子の表面に微粒の炭素粒子を付着させても良い。

【0021】更に、本発明の炭素微粒子で覆った電極活物質を用いる場合、電解液に微量の有機ゲルマニウムを添加すると電極活物質表面の導電性が一層改善され、充放電サイクル寿命の延長に有効である。

【0022】

【実施例】

【実施例1】メジアン径140ナノメートルのカーボンブラック1重量%、ポリビニルアルコール0.6重量%、残部が水よりなる懸濁液5mlと、LiCoO<sub>2</sub>粉末5グラムとをボールミル中で混合・粉碎し、乾燥した。この乾燥物を解砕して、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン0.3グラム、溶剤として、N-メチルピロリドンを加え、混合してスラリー状とし、アルミ箔上に塗布乾燥し正極とした。負極用には、銅箔上にコークス層を塗布して乾燥した。これを多孔質ポリプロピレンのセパレーターを介して巻回し、1MのLiPF<sub>6</sub>のエチルメチルカーボネート-エチレンカーボネート(混合比3:1)溶液を電解液として加え、電池容器中に密封した。充電終了電圧4.2V、放電終了電圧3.0V、充電0.25C、放電0.5Cで充放電サイクル試験を行った。その結果正極に従来のグラファイト2グラム、LiCoO<sub>2</sub>粉末3.3グラムを用いた場合に比べて表1に示す様に2倍以上の充放電サイクル寿命が得られ、且つ電気容量も約50%多かった。図3はこの試験に用いた懸濁液の粒度分布を堀場製作所製レーザ回折/散乱

式粒度分布測定装置LA-910Wで測定した結果であり、そのメジアン径は約140ナノメートル(0.14  $\mu\text{m}$ )であり、且つ粒子の分布範囲はほぼ70~300ナノメートルの範囲にあり、且つその90%以上が90~250ナノメートルの狭い範囲に集中している。

【0023】

【表1】

	充放電サイクル寿命(回)
本発明	1500以上
従来法	720

\*【0024】

【実施例2】粒子径20マイクロメートルの電解二酸化マンガン粒子と、メジアン径100ナノメートルのカーボンブラック6重量%、膠3重量%、残部が水よりなる懸濁液とを混合し、二酸化マンガンの粒子の表面に炭素の微粒子層を形成した。この混合物を濾過・乾燥・解砕した。この粉末を絶縁体の容器中に詰め両端に電極を配置して50kg/cm<sup>2</sup>で加圧し、被覆量と電気抵抗との関係を求めた。その結果、表2に示す様に、表面に炭素の微粒子層を形成した試験番号2~4は良好な電導性を示した。

【0025】

【表2】

試験番号	1	2	3	4
被覆量(重量%)	0%	1%	2%	3%
電気抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	95.1	15.1	1.2	0.9

【0026】

【発明の効果】以上の説明から明らかな通り、本発明の二次電池では、充放電の繰り返しによる電池容量の低下が少なく、且つ長寿命であり、微量の添加により二次電池の寿命を著しく延長することが出来、更にその原料として自動車タイヤ用等に大量に生産されているカーボンブラック、アセチレンブラック等を使用することができるので極めて安価に製造することができ、例えば電気自動車、無停電電源装置等の電池として好適な電極構造およびその製造法を提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の電極表面における反応の模式図である。

【図2】本発明に用いられるカーボン添加剤の粒度分布※

※図である。

【図3】本発明に用いられる煤の粒子の微構造を示す模式図であり、Aは粉碎前、Bは粉碎後を示す。

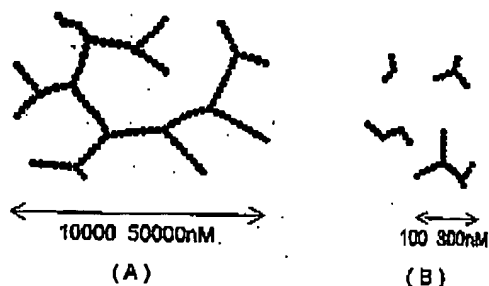
【図4】本発明に用いられる炭素微粒子が表面に吸着した二酸化マンガン粒子の微構造を示す模式図である。

【図5】従来の電極活物質とグラファイトとの混合状態を示す模式図である。

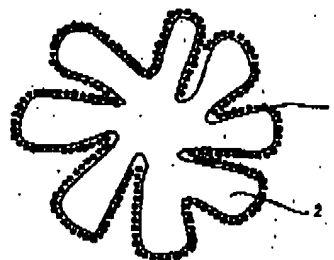
【符号の説明】

- 1、11…導電性の微粒子
- 2、12…電極活物質の粒子
- 3…電極活物質が変化した粒子
- 4…導電性の網目
- 5、13…集電体

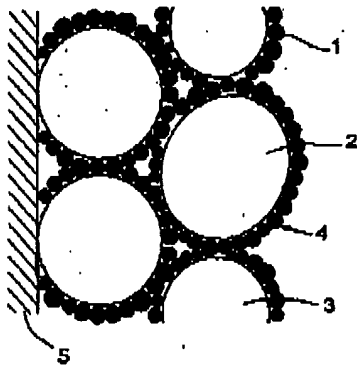
【図3】



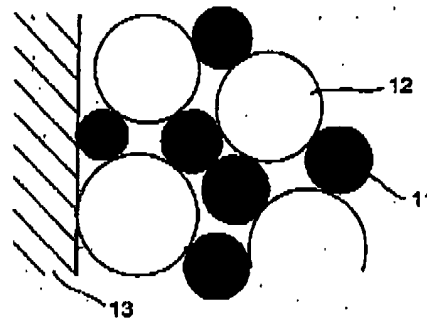
【図4】



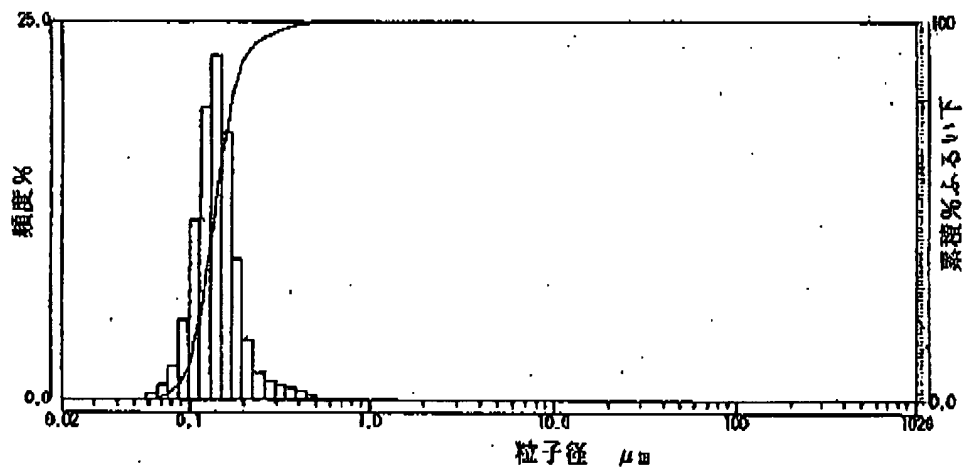
【図1】



【図5】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01M 10/40

識別記号

FI  
H01M 10/40

Z